

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-27235

(43) 公開日 平成8年(1996)1月30日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 F 279/02

識別記号

MQP

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-165051

(22) 出願日 平成6年(1994)7月18日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 奥村 有道

兵庫県揖保郡太子町沖代198-1

(72) 発明者 板東 和仁

兵庫県姫路市余部区上余部500

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ゴム変性スチレン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 光沢、衝撃強度等の物性バランスに優れたゴム変性ポリスチレン系樹脂組成物を得る。

【構成】 ゴム状重合体が粒子状に分散しているゴム変性スチレン系樹脂組成物において、分散ゴム粒子中に含まれるスチレン系重合体量が、樹脂組成物全体に対して26~60体積%の範囲であり、かつ分散ゴム粒子の平均粒子径が0.3~2.0 μ mの範囲であることを特徴とするゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム状重合体が粒子状に分散しているゴム変性スチレン系樹脂組成物において、分散ゴム粒子中に含まれるスチレン系重合体量が、樹脂組成物全体に対して26～60体積%の範囲であり、かつ分散ゴム粒子の平均粒子径が0.3～2.0 μ mの範囲であることを特徴とするゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【請求項2】 ゴム状重合体が粒子状に分散しているゴム変性スチレン系樹脂組成物において、分散ゴム粒子中に含まれるスチレン系重合体量が、樹脂組成物全体に対して26～60体積%の範囲であり、かつ分散ゴム粒子の平均粒子径が0.3～0.5 μ mの範囲であることを特徴とするゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【請求項3】 ゴム状重合体が粒子状に分散しているゴム変性スチレン系樹脂組成物において、分散ゴム粒子中に含まれるスチレン系重合体量が、樹脂組成物全体に対して28～60体積%の範囲であり、かつ分散ゴム粒子の平均粒子径が0.5～1.0 μ mの範囲であることを特徴とするゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【請求項4】 ゴム状重合体が粒子状に分散しているゴム変性スチレン系樹脂組成物において、分散ゴム粒子中に含まれるスチレン系重合体量が、樹脂組成物全体に対して30～60体積%の範囲であり、かつ分散ゴム粒子の平均粒子径が1.0～1.5 μ mの範囲であることを特徴とするゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【請求項5】 分散ゴム粒子の内、セルラー構造を有するゴム粒子の個数が、ゴム粒子全体の個数の50%以上である請求項2記載のゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、優れた品質バランスを有するゴム変性スチレン系樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、表面光沢に優れ、かつ優れた衝撃強度を有する品質バランスの優れたゴム変性スチレン系樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、スチレン樹脂の耐衝撃性を改善するために、樹脂中にゴム状重合体を分散粒子として含有したゴム変性スチレン系樹脂が大量に製造され、プリンターやTVのハウジング等の弱電機器や事務用品、包装容器、或いは雑貨等の分野で幅広く用いられている。

【0003】近年、かかる製品の需要分野が拡大し、また従来以上の物性、特に耐衝撃性と表面光沢のバランスを要求する需要が高まっている。

【0004】従来、耐衝撃性を改善するためには、分散ゴム粒子の粒子径を大きくするか、又はゴム状重合体の含有量を多くする方法が知られている。しかし、これらの方法では表面光沢が逆に低下してしまう。このように、耐衝撃性と表面光沢とは相反する因子に支配されているために、高い耐衝撃性を維持し、かつ優れた表面光

沢を有するような品質バランスの優れたゴム変性スチレン系樹脂を得ることは非常に困難であった。

【0005】かかる光沢性能改善のための一つの方法として使用するゴム状重合体の特性を限定することを要件とする方法が開示されている。例えば、特公昭61-50488号、特開昭59-20334号、特開昭60-203618号には使用するゴム状重合体の溶液粘度、マイクロ構造、分岐構造等の特性を限定することを要件とする方法が、また、特開昭62-178458号、特開平4-100810号には高分子量のポリブタジエンと低分子量のポリブタジエンから成るゴム状重合体を用いることを要件とする方法が開示されている。しかし、これらの方法について詳細に検討してみると、確かに従来方法に比べて改良されているが、表面光沢と耐衝撃性とのバランスは、まだまだ実用的に満足のゆくものが得られていないという問題点があった。

【0006】また、別の方法としてはゴム状重合体として、芳香族ビニル系樹脂と強い親和性を有するスチレン-ブタジエンブロック共重合ゴムを使用する方法が開示されている。例えば、特公昭42-17492号、特公昭48-18594号、特公平1-33485号、特開昭63-78317号、特開昭63-165413号には、スチレン-ブタジエンブロック共重合ゴムを単独で使用方法が、また、特開平4-88006号にはゴム状重合体として、高分子量のスチレン-ブタジエンブロック共重合体ゴムと低分子量のスチレン-ブタジエンブロック共重合体ゴムを混合して用いる方法がそれぞれ開示されているが、いずれの方法でも得られる樹脂の光沢は改良されるが、耐衝撃性が低下し、しかも、ゴム成分としてスチレン-ブタジエン共重合体というコストの高いゴムを多量に使用する必要があるという問題点があった。

【0007】さらに、別の方法として、特開昭62-280211号、特開平4-209614号にはスチレン-ブタジエン共重合ゴムとポリブタジエンゴムとを混合して用いる方法が開示されている。しかし、これらの場合にはいずれの方法でも、ポリブタジエンゴムの使用割合が少ないために得られる樹脂の耐衝撃性が不十分であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】近年、市場からの原材料に対するコストダウンの要求に伴い、高品位樹脂から安価なスチレン系樹脂への切替えの動きがある。この動きを背景にして、ゴム変性スチレン系樹脂の耐衝撃性と光沢との同時改良が強く望まれている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記問題点の解決に鋭意検討した結果、スチレン系樹脂組成物中の分散ゴム粒子の平均粒子径と分散ゴム粒子中に含まれるスチレン系重合体の量とを特定範囲に限定することにより、耐衝撃性を損なうことなく高い表面光沢を有する本発明のゴム変性スチレン系樹脂組成物を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、ゴム状重合体が粒子状に分散しているゴム変性スチレン系樹脂組成物において、分散ゴム粒子中に含まれるスチレン系重合体の量が、樹脂組成物全体に対して26～60体積%の範囲であり、かつ分散ゴム粒子の平均粒子径が0.3～2.0 μm の範囲であることを特徴とするゴム変性スチレン系樹脂組成物である。

【0011】本発明の目的を達成するためには、上記の如く、スチレン系樹脂組成物中の分散ゴム粒子の平均粒子径と分散ゴム粒子中に含まれるスチレン系重合体の量とを特定範囲に限定することが必要であり、これらの要件のどの1つが欠けても、本発明の目的は達成できない。

【0012】以下に、各要件についてさらに詳しく説明する。

【0013】本発明のゴム変性スチレン系樹脂組成物に含有される分散ゴム粒子の平均粒子径は0.3～2.0 μm 、好ましくは0.3～1.5 μm の範囲であることが必要である。平均粒子径が0.3 μm 未満の場合には耐衝撃性が低下し、また、平均粒子径が2.0 μm よりも大きな場合には表面光沢が低下してしまう。

【0014】分散ゴム粒子中に含まれるスチレン系重合体の量は、樹脂組成物全体に対して26～60体積%の範囲であることが必要である。分散ゴム粒子中に含まれるスチレン系重合体の量が26体積%未満の場合には耐衝撃性が低下し、また、60体積%よりも大きな場合には表面光沢が低下してしまう。また、特に分散ゴム粒子の平均粒子径が0.3～0.5 μm である場合には、分散ゴム粒子中に含まれるスチレン系重合体の量は26～60体積%であり、分散ゴム粒子の平均粒子径が0.5～1.0 μm である場合には、分散ゴム粒子中に含まれるスチレン系重合体の量は28～60体積%であり、分散ゴム粒子の平均粒子径が1.0～1.5 μm である場合には、分散ゴム粒子中に含まれるスチレン系重合体の量は30～60体積%であることが好ましい。

【0015】なお、本発明で言う分散ゴム粒子中に含まれるスチレン系重合体の量とは、以下の手順で求めた。まず、ゴム変性スチレン系樹脂を四酸化オスミウムで染色し、超薄切片を作成して分散ゴム粒子1000個以上の視野で透過型電子顕微鏡写真を撮影し、写真中の分散ゴム粒子相の面積(X)とマトリックスポリスチレン相の面積(Y)を画像処理装置を用いて求める。これとは別に、仕込みのゴム状重合体の内、ポリブタジエン成分だけの体積(Z重量%)を計算で求める。最後に、これらの結果を $X/(X+Y) \times 100 - Z$ の式に従って計算し、分散ゴム粒子中に含まれるスチレン系重合体の量を求めた。

【0016】また、平均粒子径とは、上記と同様の方法で透過型電子顕微鏡写真を撮り、写真中の分散ゴム粒子1000個の粒子径を測定して求めたものである。平均粒子径は、次式によって計算する。

【0017】

【数1】

$$\text{平均粒子径} = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3}$$

【0018】(ここで n_i は粒子径 D_i の分散ゴム粒子の個数である。)

【0019】また、分散ゴム粒子の構造はセルラー構造、又はセルラー構造とカプセル構造との混合構造であることが望ましい。特に分散ゴム粒子の平均粒子径が0.3～0.5 μm である場合には、セルラー構造のゴム粒子の個数が、ゴム粒子全体の個数の50%以上であることが好ましい。セルラー構造のゴム粒子の個数が、ゴム粒子全体の個数の50%未満である場合には耐衝撃性が低下してしまう。

【0020】本発明のゴム変性スチレン系樹脂は、ゴム状重合体を芳香族モノビニルモノマーに溶解した後、塊状重合後さらに懸濁重合を行う塊状-懸濁二段重合法、又は塊状重合法によって製造される。

【0021】重合時には、 α -メチルスチレンダイマー、メルカプタン類、テルペン類、ハロゲン化合物等の分子量調節剤、溶剤、重合開始剤等を添加することができる。分子量調節剤の添加量としては、組成物に対して10重量%以下が好ましく、10重量%を超えると分子量低下が著しく、耐衝撃性が不十分となる。溶剤としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、ジアルキルケトン類の単独又は2種類以上の混合物がある。溶剤の使用量としては、組成物に対して0～50重量%が好ましい。50重量%を超えると重合速度が著しく低下し、また溶剤回収エネルギーが大きくなり経済性が劣ってくる。

【0022】重合開始剤としては、シクロヘキサノンパーオキサイド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類、1,1-ビス(1-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、1,1-ビス(1-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノール、n-ブチル 4,4-ビス(1-ブチルパーオキシ)バレレート等のパーオキシケタール類、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサノール 2,5-ジハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類、1-ブチルミルパーオキサイド、 α 、 α' -ビス(1-ブチルパーオキシ)-m-イソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル 2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3等のジアルキルパーオキサイド類、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド類、ビス(1-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボ

ネート類、*l*-ブチルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン等のパーオキシエステル類等の有機過酸化物と、2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カーボニトリル)等のアゾ系化合物があり、これらを単独で、又は2種類以上の混合物として用いることができる。また、添加量としては、組成物に対して0~10重量%が好ましい。添加量が10重量%を超えると重合速度の制御が困難となる。

【0023】また、上記塊状重合反応中においては、通常、芳香族モノビニルモノマーの重合率が約25%になるまでは、効果的に攪拌することが好ましいが、その後は攪拌を緩和することが好ましい。

【0024】ゴム状重合体としては、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等の重合溶媒中、Co系、Ni系、Ti系のチーグラ型触媒を用いて製造されるシス-1,4結合含有率が90%以上であるハイシスポリブタジエン、又はLi系のアルキルリチウム触媒を用いて製造されるシス-1,4結合含有率が35~40%であるローシスポリブタジエン共に用いることができる。また、上記ポリブタジエンにスチレン-ブタジエン共重合体類を混合して用いることが望ましい。ただし、この場合にはスチレン-ブタジエン共重合体類の使用量はゴム状重合体の50重量%以下であることが望ましい。スチレン-ブタジエン共重合体類の使用量が50重量%を超えると原料コストが大となり、経済性が劣ってくるので望ましくない。また、上記いずれの場合でも、ゴム変性スチレン系樹脂組成物中のポリブタジエン成分含有量は4~8重量%であることが望ましい。ポリブタジエン成分含有量が4重量%未満である場合には、耐衝撃性が低下し、また、ポリブタジエン成分含有量が8重量%よりも大きな場合には表面光沢が低下してしまう。

【0025】芳香族モノビニルモノマーとしては、スチレンが一般的であるが、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン等の核アルキル置換スチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-*p*-メチルスチレン等の α -アルキル置換スチレンも使用できる。また、芳香族モノビニルモノマーには、必要に応じて、例えば、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等の(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、アクリロニトリル等の共重合可能なモノマーを、経済性が劣らない範囲内で添加してもよい。

【0026】本発明の組成物は、必要に応じて、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、又はエチレンビスステアリルアミド等の滑剤、ミネラルオイル等の可塑剤、フェノール系やリン系の酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、充填剤、着色剤、ジメチルシリコンオイル等の添加剤を含んでいてもよい。

【0027】

【発明の効果】本発明のゴム変性スチレン系樹脂組成物は、分散ゴム粒子の平均粒子径と分散ゴム粒子中に含まれるスチレン系重合体の量が特定範囲にあるので、添加剤の添加やコストの高いゴム成分を多量に用いなくても、高い耐衝撃性と高い表面光沢を有する品質バランスの優れた成形品を得ることができる。

【0028】

【実施例】以下に実施例で本発明を具体的に説明する

10 が、本発明は実施例のみに限定されるものではない。また、以下の測定方法によって各物性値を測定した。

【0029】(1) アイゾット衝撃強度: JIS K-6871に準じて測定

(2) 表面光沢: JIS Z-8741に準じて測定。

【0030】実施例1

内容積10リットルの完全混合槽型反応機に、スチレンモノマー6636g、ハイシスポリブタジエン(日本ゼオン(株)製BR1220SC)254g、スチレン含有量40重量%のスチレン-ブタジエン共重合体(旭化成(株)製アサブレン670A)110gとエチルベンゼン 500gを仕込み、窒素置換した後、攪拌速度100rpmで重合率25%まで重合し、さらに反応溶液を攪拌機付き管状反応機内に移し、攪拌速度20rpmで重合率60%まで重合した。その後、反応溶液を別の攪拌機付き管状反応機内に移し、攪拌速度10rpmで重合率95%まで重合した。管状反応機から反応溶液を取り出し、200°C、10mmHgの減圧下で未反応モノマーを除去し、ゴム変性スチレン系樹脂組成物を得た。得られたゴム変性スチレン系樹脂組成物を射出成形して試験片を作成し、アイゾット衝撃強度と表面光沢を測定した。

20 さらに、電子顕微鏡写真を撮影し、分散ゴム粒子の平均粒子径と分散ゴム粒子中に含まれているスチレン系重合体の量を測定した。これらの測定結果を表1にまとめて示す。

【0031】実施例2

内容積10リットルの完全混合槽型反応機に、スチレンモノマー6636g、ハイシスポリブタジエン(宇部興産(株)製UBEPOL-Z022)244g、スチレン含有量40重量%のスチレン-ブタジエン共重合体(旭化成(株)製アサブレン670A)120gとエチルベンゼン 500gを仕込み、窒素置換した後、攪拌速度80rpmで重合率25%まで重合し、さらに反応溶液を攪拌機付き管状反応機内に移し、攪拌速度20rpmで重合率60%まで重合した。その後、反応溶液を別の攪拌機付き管状反応機内に移し、攪拌速度10rpmで重合率95%まで重合し、実施例1と同様にしてゴム変性スチレン系樹脂組成物を得た。樹脂組成物を評価したところ、表1に示す結果を得た。

【0032】実施例3

内容積10リットルの完全混合槽型反応機の攪拌速度が80rpmであること以外、実施例1と同様にしてゴム変性スチレン系樹脂組成物を得た。樹脂組成物を評価したとこ

50

ろ、表1に示す結果を得た。

【0033】実施例4

内容積10リットルの完全混合槽型反応機に、スチレンモノマー6636gとローシスポリブタジエン（日本ゼオン（株）製BR1242ST）532gを仕込み、窒素置換した後、攪拌速度90rpmで重合率25%まで重合し、さらに反応溶液を攪拌機付き管状反応機内に移して攪拌速度10rpmで重合率95%まで重合し、実施例1と同様にしてゴム変性スチレン系樹脂組成物を得た。樹脂組成物を評価したところ、表1に示す結果を得た。

【0034】実施例5

内容積10リットルの完全混合槽型反応機に、スチレンモノマー6636g、ハイシスポリブタジエン（日本合成ゴム（株）製BR01）355g、スチレン含有量40重量%のスチレン-ブタジエン共重合体（旭化成（株）製アサブレン670A）177gとエチルベンゼン 500gを仕込み、窒素置換した後、攪拌速度80rpmで重合率25%まで重合し、さらに反応溶液を攪拌機付き管状反応機内に移して攪拌速度10rpmで重合率95%まで重合し、実施例1と同様にしてゴム変性スチレン系樹脂組成物を得た。樹脂組成物を評価したところ、表1に示す結果を得た。

【0035】比較例1

ゴム状重合体として、ハイシスポリブタジエンとスチレン-ブタジエン共重合体との混合物の代わりにローシスポリブタジエン（旭化成（株）製ジエン35XN）を用いること以外、実施例1と同様にしてゴム変性スチレン系樹脂組成物を得た。樹脂組成物を評価したところ、表1に示す結果を得た。

【0036】比較例2

ゴム状重合体として、ハイシスポリブタジエン 254gとスチレン含有量40重量%のスチレン-ブタジエン共重合体 110gとの混合物の代わりにハイシスポリブタジエン（日本ゼオン（株）製BR1220SL）を 364g用い、さらに重合開始剤として 1,1-ジ-tert-ブチルパーオキシ-

3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを2g用いる以外は実施例1と同様にしてゴム変性スチレン系樹脂組成物を得た。樹脂組成物を評価したところ、表1に示す結果を得た。

【0037】比較例3

内容積10リットルの完全混合槽型反応機に、スチレンモノマー6636gとローシスポリブタジエン（日本ゼオン（株）製BR1241ST）364gを仕込み、窒素置換した後、攪拌速度90rpmで重合率40%まで重合し、さらに反応溶液を攪拌機付き管状反応機内に移して攪拌速度10rpmで重合率95%まで重合し、実施例1と同様にしてゴム変性スチレン系樹脂組成物を得た。樹脂組成物を評価したところ、表1に示す結果を得た。

【0038】比較例4

内容積10リットルの完全混合槽型反応機に、スチレンモノマー6636gとハイシスポリブタジエン（日本ゼオン（株）製BR1220SL）364gを仕込み、窒素置換した後、攪拌速度70rpmで重合率40%まで重合し、さらに反応溶液を攪拌機付き管状反応機内に移して攪拌速度10rpmで重合率95%まで重合し、実施例1と同様にしてゴム変性スチレン系樹脂組成物を得た。樹脂組成物を評価したところ、表1に示す結果を得た。

【0039】比較例5

内容積10リットルの完全混合槽型反応機に、スチレンモノマー6636gとハイシスポリブタジエン 364g（宇部興産（株）製UBE POL-Z022）を仕込み、窒素置換した後、攪拌速度60rpmで重合率50%まで重合し、さらに反応溶液を攪拌機付き管状反応機内に移して攪拌速度10rpmで重合率95%まで重合し、実施例1と同様にしてゴム変性スチレン系樹脂組成物を得た。樹脂組成物を評価したところ、表1に示す結果を得た。

【0040】

【表1】

| | 実 施 例 | | | | | 比 較 例 | | | | |
|---|-------|------|------|------|------|-------|-----|-----|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 分散ゴム粒子の 平均ゴム粒子径 (μm) | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.9 | 1.20 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1.50 | 2.00 |
| 分散ゴム粒子中 に含まれるスチ レン重合体量 (体積%) | 27 | 30 | 29 | 32 | 40 | 25 | 22 | 21 | 25 | 23 |
| ゴム粒子内のセ ルラー構造を有 するゴム粒子が 占める個数割合 (%) | 63 | 72 | 86 | 98 | 100 | 21 | 33 | 80 | 100 | 100 |
| 表面光沢 | 100 | 98 | 98 | 95 | 90 | 98 | 95 | 93 | 84 | 78 |
| 衝撃強度 ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$) | 10.7 | 11.0 | 10.8 | 11.0 | 11.8 | 9.6 | 9.2 | 9.0 | 9.2 | 8.8 |